

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-333016

(43)Date of publication of application : 17.12.1993

(51)Int.Cl.

G01N 30/86

(21)Application number : 04-163463

(71)Applicant : SHIMADZU CORP

(22)Date of filing : 29.05.1992

(72)Inventor : TANAKA HISAYOSHI

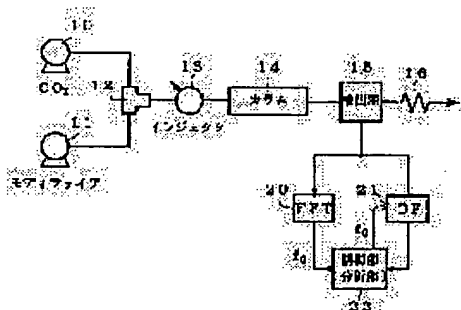
## (54) CHROMATOGRAPH APPARATUS

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To make it possible to perform accurate quantitative analysis by using a spectrum analyzing means before the injection of a sample, detecting the pulsating frequency of a carrier, setting the frequency in a digital filter means, and removing the pulsation of the detected signal.

**CONSTITUTION:** Under the state, wherein a sample is not injected, CO<sub>2</sub> (carrier), in which modifier is mixed, is made to flow into a column 14, and measured with a detector 15. The pulsation of pumps 10 and 11 and the pulsation caused by the mixing of CO<sub>2</sub> and the modifier appear in the output signal from the detector 15.

Therefore, a peak is generated in the spectrum, which is analyzed with a FFT 20. A control part 22 detects the frequency of the peak higher than a reference value from the output of the FFT 20 and sets the frequency in a digital filter 21. When the sample is injected from an injector 13, the pulsation component is removed from the detected signal from the detector 15 in the filter 21, and the signal is inputted into the control part 22. In the control part 22, analysis is performed based on the signal. Since the effect of the pulsation of the carrier was already removed, the accurate analysis can be performed.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-333016

(43)公開日 平成5年(1993)12月17日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

G 0 1 N 30/86

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

L 8506-2J

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-163463

(22)出願日 平成4年(1992)5月29日

(71)出願人 000001993

株式会社島津製作所

京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

(72)発明者 田中 久嘉

京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会  
社島津製作所三条工場内

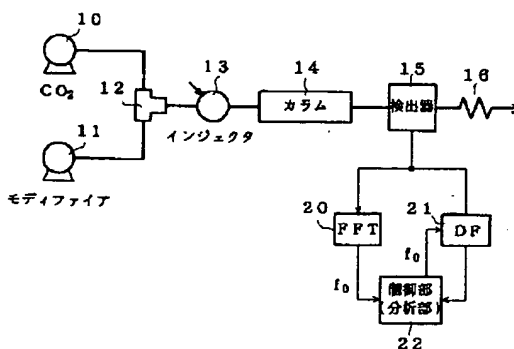
(74)代理人 弁理士 小林 良平

(54)【発明の名称】 クロマトグラフ装置

(57)【要約】

【目的】 キャリヤの脈動に起因する検出信号の脈動(ノイズ)を除去し、正確な定量分析を行なう。

【構成】 試料を注入する前にスペクトルアナライザ(FFT)20を用いてキャリヤの脈動の周波数を検出し、試料分析時、デジタルフィルタ21により検出器15の出力信号からこの脈動周波数をカットする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポンプによりキャリアを送出し、試料を注入した後、分離カラムを通過させて検出部で測定し、検出部の出力信号を分析部で解析することにより試料の分析を行なうクロマトグラフ装置において、

a) 検出部の出力信号をスペクトル解析するスペクトル解析手段と、

b) 検出部と分析部との間に設けられ、検出部の出力信号から所定の設定周波数成分を除去するデジタルフィルタ手段と、

c) 試料を注入する前にスペクトル解析手段を用いてキャリアの脈動の周波数を検出し、デジタルフィルタ手段の上記設定周波数を該脈動周波数に設定する制御部とを備えることを特徴とするクロマトグラフ装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ガスクロマトグラフ装置、液体クロマトグラフ装置、超臨界クロマトグラフ装置等のクロマトグラフ装置全般に関する。

## 【0002】

【従来の技術】超臨界流体クロマトグラフではキャリアとしてCO<sub>2</sub>を使用し、これを臨界状態にしてクロマトグラフを行なう。しかし、CO<sub>2</sub>は殆ど無極性であるため、試料によっては溶解しにくいものがある。そのため、極性を有する流体（モディファイア）をCO<sub>2</sub>に混入させ、より広い範囲の試料を分析できるようにしている。

【0003】モディファイアを使用する場合、図2に示すように、ポンプ10、11でCO<sub>2</sub>とモディファイア（メタノール、エタノール等）を送出し、混合器12で混合してキャリアとする（2ポンプモディファイアシステム）。この混合キャリアにインジェクタ13で試料を注入し、オープンを用意したカラム14に流す。カラム14の下流側には抵抗16が設けられており、オープンにより温度を、抵抗16により圧力をそれぞれ適当に調節することにより、キャリア（CO<sub>2</sub>及びモディファイア）を超臨界状態とする。カラム14により分離された試料の各成分は、検出器15により検出される。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】2ポンプモディファイアシステムでは上記のように2種の流体を混合するが、モディファイアとして使用される溶媒に対してCO<sub>2</sub>の方の圧縮性が大きいので、混合後のキャリアに脈動が生じやすい。特に、ポンプ10、11にプランジャポンプを用いたときには脈動が大きく現われる。このキャリアの脈動は検出器15で生成される検出信号にも乗るため、正確な定量分析を妨げるという問題があった。

【0005】本発明はこのような課題を解決するために成されたものであり、その目的とするところはキャリアの脈動に起因する検出信号の脈動を除去し、正確な定量

分析を行なうことのできるクロマトグラフ装置を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために成された本発明では、ポンプによりキャリアを送出し、試料を注入した後、分離カラムを通過させて検出部で測定し、検出部の出力信号を分析部で解析することにより試料の分析を行なうクロマトグラフ装置において、

a) 検出部の出力信号をスペクトル解析するスペクトル解析手段と、

b) 検出部と分析部との間に設けられ、検出部の出力信号から所定の設定周波数成分を除去するデジタルフィルタ手段と、

c) 試料を注入する前にスペクトル解析手段を用いてキャリアの脈動の周波数を検出し、デジタルフィルタ手段の上記設定周波数を該脈動周波数に設定する制御部とを備えることを特徴としている。

## 【0007】

【作用】制御部cはまず、キャリアに試料を注入する前に、キャリアが流れている状態で検出部からの検出信号をスペクトル解析手段aで解析し、キャリアの脈動に起因する支配周波数（これを脈動周波数と呼ぶ）を検出する。そして、デジタルフィルタ手段bの設定周波数をこの脈動周波数に設定する。試料をキャリアに流したとき、検出部の出力信号はデジタルフィルタ手段bを通過して分析部に入るが、デジタルフィルタ手段bでは検出部の出力信号から、この脈動周波数成分を除去する。このため、分析部では脈動の影響のない信号に基づいて正確な分析を行なうことができる。

## 【0008】

【実施例】本発明の一実施例である2ポンプモディファイアシステムを使用した超臨界流体クロマトグラフ装置を図1により説明する。本実施例の超臨界流体クロマトグラフ装置の基本的構成は図2に示した従来の装置と同じであるが、検出器15からの出力は直接分析部17に入るのではなく、デジタルフィルタ（DF）21を通過してから制御部22に送られる。また、検出器15の出力信号はスペクトルアナライザ（FFT）20にも送られる。

【0009】本実施例の超臨界流体クロマトグラフ装置の制御部22はパーソナルコンピュータを使用しており、専用プログラムにより前記従来の装置における分析部17の作用を行なう他、次のような動作も行なう。まず、試料を注入しない状態で、モディファイアを混合したCO<sub>2</sub>（キャリア）をカラム14に流し、検出器15で測定を行なう。ポンプ自身の脈動や、圧縮性流体であるCO<sub>2</sub>とモディファイアとの混合に起因する脈動は、この検出器15からの出力信号にもそのまま現われるため、FFT20で解析されるスペクトル中にピーク（複数個の場合もあり得る）を発生させる。そこで、制

御部22はFFT20の出力からこのピークの周波数 $f_1, f_2, \dots$  (これらをまとめて $f_0$ と表わす)を検出する。ここで制御部22はあらゆるピークを検出するのではなく、所定の基準により、ピーク高さの高いものだけ(例えば、最大のもののみ、又は、所定の強度以上のもの等)を検出することが望ましい。制御部22はこうして検出したピーク周波数(脈動周波数) $f_0$ をデジタルフィルタ21にセットする。その後インジェクタ13から試料を注入すると、検出器15からの検出信号は、デジタルフィルタ21において $f_0$ 周波数成分が除去されて制御部22に入力される。制御部22では、この信号に基づいて従来の装置と同様に分析を行なうが、入力信号からは既にキャリアの脈動による影響が排除されているため、正確な分析が行なわれる。

【0010】本発明の別の実施例を図3及び図4により説明する。本実施例の超臨界流体クロマトグラフ装置では上記第1実施例と同様、制御部23にパーソナルコンピュータ(PC)を使用し、通常の分析動作を専用のプログラムで行なうほか、別のプログラムを用いることによりFFTも行なうことができる。従って、図4のフローチャートに示すように、各ポンプ10、11を駆動することによりCO<sub>2</sub>とモディファイアを流した(ステップS1)後、FFTプログラムをロードして検出器15の出力信号をスペクトル解析し、所定の基準により支配的なピークの周波数 $f_0$ を求める。(ステップS2)。この周波数(脈動周波数) $f_0$ はデジタルフィルタ21のカット周波数にセットする(ステップS3)。

【0011】以上で準備動作を終わり、分析を開始する。まず、FFTプログラムに代えて所定の分析プログラムをロードし(ステップS4)、インジェクタ13から試料を注入する(ステップS5)。検出器15からの

出力はデジタルフィルタ21を通して制御部23に入力されるが、デジタルフィルタ21において脈動周波数成分 $f_0$ が除去されるため、制御部23では高精度の分析を行なうことができる(ステップS6)。

#### 【0012】

【発明の効果】本発明では、キャリアの脈動に起因する検出信号の脈動(ノイズ)を除去することができるため、正確な定量分析を行なうことができるようになる。本発明は特にモディファイアとの混合により脈動が発生しやすい2ポンプモディファイアシステムを使用する超臨界流体クロマトグラフに適しているが、モディファイアを使用しない場合であっても適用可能であり、一般に、何らかの圧縮性を有する流体を使用するクロマトグラフ装置全てに適用することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の第1実施例である超臨界流体クロマトグラフ装置の構成を示すブロック図。

【図2】 従来の超臨界流体クロマトグラフ装置の構成を示すブロック図。

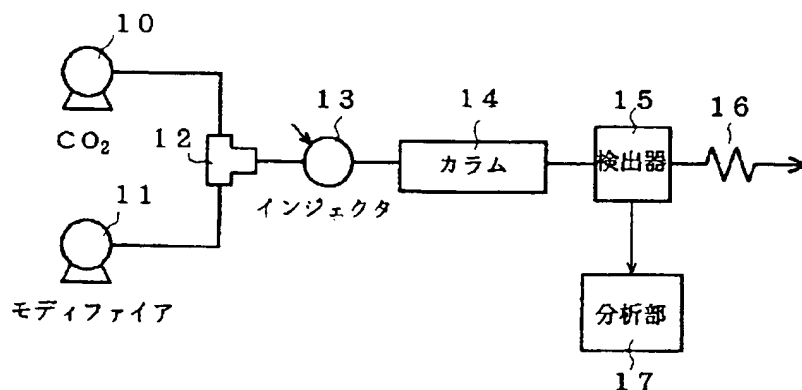
【図3】 本発明の第2実施例である超臨界流体クロマトグラフ装置の構成を示すブロック図。

【図4】 第2実施例の超臨界流体クロマトグラフ装置の制御部が行なう処理のフローチャート。

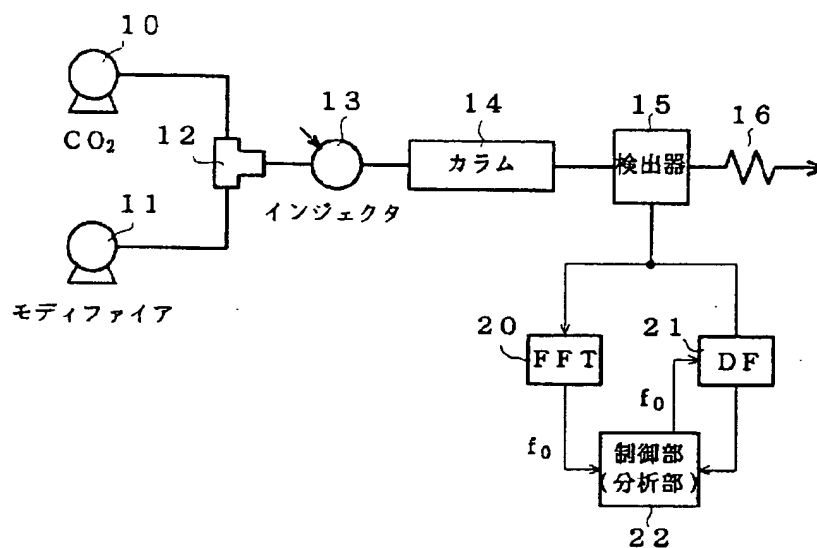
#### 【符号の説明】

10、11…ポンプ	12…混合器
13…インジェクタ	14…カラム
15…検出器	16…抵抗
17…分析部	
20…FFT	21…デジタルフィルタ
22、23…制御部	

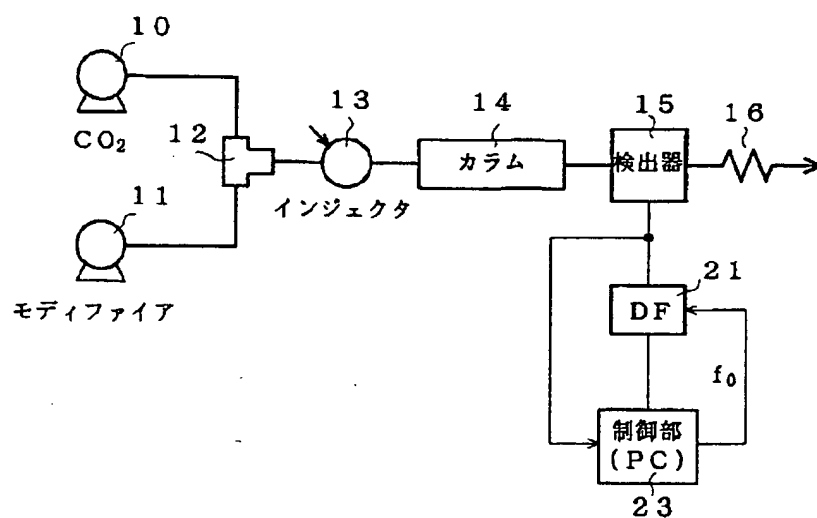
【図2】



【図1】



【図3】



【図4】

